

Claims:

1. A method of producing a stable thin-film resistive material which comprises suitably covering reduced silver formed by acting a silver halide emulsion layer with a solubilized silver complex salt-forming agent and a reducing agent on a fine particulate layer of a heavy metal which becomes a core of silver salt reduction or a compound thereof formed on an optional insulating material, whereby an electron-conductive thin film basically comprising metal silver is formed.
2. The method of producing a stable thin-film resistive material according to Claim 1, wherein a resistor or an ultra-small sized resistive component having a complicated and fine structural pattern, without processing an insulating material, by optically printing an optional-shaped pattern previously to a silver halide emulsion layer which has not yet been light-sensitized.

43.3.30.

62 A 222①,②  
(58 D 112)  
(59 G 4)42.12.-1  
研究部

特許公報

特許出願公告  
昭42-23745  
公告 昭42.11.16  
(全4頁)

## 安定な薄膜抵抗材料の製造方法

特 願 昭 40-27350  
 出 願 日 昭 40.5.12  
 発 明 者 鈴木重芳  
 京都府乙訓郡長岡町今里明星水6  
 の1  
 同 二木清  
 京都府乙訓郡長岡町開田朝日園3  
 の5  
 出 願 人 三菱製紙株式会社  
 東京都千代田区丸の内2の6  
 代 表 者 横本武之  
 代 理 人 弁理士 渋村成久 外2名

## 発明の詳細な説明

本発明は、写真的な複製方法の一つである銀錯塩拡散転写法の原理を応用して得られる安定な薄膜抵抗材料の製造方法に関するものである。

本発明の薄膜抵抗材料の製造方法は、従来のコーティング法、真空蒸着法なども一部に利用出来るが、その最終段階に於ては未だこの方面では全く利用されたことのない新規な拡散転写方式を用い、しかも写真用ハロゲン化銀乳剤の感光性を効果的に利用できることにより、薄膜抵抗の形体構造を極めて自由に、精密に、しかも再現性よく形成させることができるので、最近の電子機器の回路の微少化、コンパクト化に好都合で、その形状の細部の解像力もハロゲン化銀乳剤層のそれに近く50本/mmのものが得られること、任意の絶縁体上に作り得ること、かなり高抵抗値のものでも数百Åという安定な厚みで得られること、また製造装置に適当なものを選べば自由な形状、大きさの横方向、長手方向の抵抗値のむらのない均一な抵抗皮膜材も製作可能であることなどが主な長所である。従つて本発明方法による製品は種々の用途の均一な皮膜抵抗材料はもとより現在複雑な方法がとられている超小型回路（たとえばマイクロモジュールモレクトロニクスなど）の構成に対し非常に簡単に工業的に有利な抵抗電子導電材料を提供することができる。また、本発明の製造方法では、得られる材料の品質を保証す

るための、製造工程の各段階での制約の範囲がかなり広いので誤差が少なく安定であり、再現性良好であるため大量生産に適している。さらに、本発明による製品を使用すれば、通常の写真焼付操作で任意のパターンの薄膜抵抗回路が得られるため新規の工業用材料開発に対しても容易、安価に対応し得られるのである。

本発明による抵抗材料の製造には、可溶性銀塩の供給源となるハロゲン化銀乳剤層と、此を転写して還元銀生成の基板となる重金属又はその化合物の核を含むポジ層となる抵抗材料支持体層と、拡散転写用の現像液とが必要であるが、特殊な電気的性質を要求しない通常の抵抗材料用としては、ハロゲン化銀乳剤層と現像液は現在複写用として市販されている感光材料のものを流用することができ、最終的に抵抗体の支持体となるべき絶縁体上に形成した銀塩還元の核となる重金属又はその化合物の微粒子層のみを特別に調整すればよい。現在、写真的に利用されている銀錯塩拡散転写法は（この原理は、米国特許第2352014号及びドイツ特許第887733号明細書に記載されている。）次のような操作原理で重金属の核を含むコロイド層、即ちいわゆるポジ層中に銀画像を得ている。すなわち、感光性ハロゲン化銀を含む写真乳剤層を原画を通して露光し、これを現像剤および可溶性銀錯塩形成剤の存在下でポジ層に押しつける。この場合露光された部分のハロゲン化銀は現像（ネガ像）されるので、その後はいかなる変化も受けないが、非露光部の未現像ハロゲン化銀は現像液中の可溶性銀錯塩形成剤により錯化（コンプレックス化）されて水溶性となり該受像材料面に拡散転写され、このポジ層を上記ハロゲン化銀乳剤層から引きはがすと、原画と同一の濃淡形状の（ポジ）像が形成されている。本発明の抵抗材料の製造方法は基本的には写真界での銀錯塩拡散転写法と類似のものであるが、現用の紙などのポジ受像層は単に写真的なポジ像が得られるのみで、電気的に利用できる性質は全く存在しない。その理由は写真的に利用されるポジ層においては、触媒核の上に還元して析出する金属銀が、層内に多量に含まれる保護コロイドたとえばゼラチンなどに完全に包埋された絶縁性粒子の集合体となつてゐるためである。本発明では、電

気绝缘性を有する支持体上に作られるポジ像に適当な電気伝導性をもたせるためにポジ受像層を特別に調整し、析出した粒子の間に電子伝導が生じかつその銀薄膜が支持体層表面に露出するようにするのである。一般に銀錯塩拡散転写は金属または、その硫化物などの微粒子の存在により銀錯塩イオンの還元が著しく活性化され、それらの微粒子を析出の核として還元銀の成長が速やかに生じることを特徴としている。本発明では、上記のような抵抗材料となり得る銀薄膜を製造するために、転写像（ポジ像）の触媒核として、種々の重金属または、その化合物などの微粒子層を真空蒸着法、カソードスパッタリング法、コーティング法などにより、適当な抵抗体支持体上に塗布する従つて、本発明の製造方法の一部である真空蒸着法、コーティング法などは、単に、銀イオンまたは銀錯塩イオンの還元の触媒核を生成するための手段であつて、最終的な製品を得るものではない。即ち、このようにして作られる重金属などの微粒子は、 $1000\text{V}/\text{cm}$ の電界で $1000\text{M}\Omega$ 以上の絶縁抵抗を有する完全な絶縁皮膜である。この限度は真空蒸着膜でいえば平均 $10\text{\AA}$ 、重膜で曾つて毎平方メートルあたり数mgに相当し一般的にこの程度の伴さの層は連続膜ではなく島状構造をなし、トンネル電流も通さない絶縁物であることが知られている。

この膜は化学的に作成した重金属性コロイドを塗布する場合も変りないが、出来る限り、バインダとなる絶縁性の有機コロイドの量を減ずる必要がある。本発明ではこの絶縁皮膜の上に銀錯塩の拡散転写（還元析出）を行わせることによつてこの重金属又はその化合物の微粒子を大きくして相互に接触するようにして実用的な皮膜抵抗となり得る銀薄膜を製造するのである。

本発明の製造方法によつて得られる金属銀薄膜の構造は、真空蒸着法などの銀薄膜とかなり異つてゐるので、次のような電気的性質がある。市販の拡散転写用ネガ材料と現像液とを使用して、本発明の方法により、得られる抵抗薄膜の銀盤はX線蛍光分析によると $4\sim500\text{mg}/\text{m}^2$ でありその電気抵抗は $10\sim100\text{M}\Omega/\square$ の範囲に設定される。さらにそれ以上の $100\sim100\text{K}\Omega/\square$ の範囲の抵抗体に関しては、ハロゲン化銀乳剤、現像液の処方を適当に変更することにより、また露光盤の調節、次亜塩素酸ナトリウムなどの酸化性水溶液に浸漬することにより、任意の値のものを得ることができる。これらの銀薄膜は、適当

な熱処理（たとえば $100^\circ\text{C}$ 、5時間）を行うことにより、その抵抗温度係数は、著しく減少し、 $0\sim100^\circ\text{C}$ の間で $\text{d}\sigma/\text{d}T/\text{m}^\circ\text{C}$ にすることができる。一般に、金属または合金薄膜においては、皮膜の厚さが厚く従つて低抵抗の場合には、その抵抗温度係数が正であるが皮膜が薄くなり、高抵抗になるに従つて、0から遂に負の係数をもつようになるが、抵抗温度係数が0になる皮膜の厚さは、その皮膜の成分構造などによつて異なるが、多くの場合 $100\sim\text{数百}\text{nm}/\square$ の間にあるとされている。ところが転写銀膜の場合は、数十nm/ $\square$ のものでも負の抵抗温度係数をもつていて、熱処理によつてはほとんど0になる。ただし、高温高湿に対してもかなりの抵抗値変化がみられるので、フエノール樹脂、エポキシ樹脂あるいは高分子材料などの耐湿保護膜を塗布するか超小型回路などでは酸化ケイ素などの適当な絶縁物を真空蒸着または、コーティングすることが望ましい。

本発明の製造法による標準的な銀薄膜で $1\text{W}/\text{cm}^2$ 程度の直流電圧印加での通電テストによると保護膜なしの場合でも大気中 $100$ 時間後の抵抗値変化は、 $0.01\%$ 以下である。また従来の薄膜抵抗に比べて周波数特性は極めて良好で、たとえばテトロンフィルム上に作成した。転写銀膜では、Boorton R X Meterによる $250\text{MC}/\text{S}$ までの測定で周波数特性はほとんど現われず、 $200\text{MC}/\text{S}$ のインピーダンスは直流抵抗値と同一である。

このような転写銀膜の製造方法は、得られる膜の用途に応じて種々の方法をとることができる。たとえば適当な下塗を施したテトロンフィルム上に $10^{-3}\sim10^{-6}\text{mmHg}$ の減圧下で銀などを真空蒸着する。この蒸着は $20\sim100\text{\AA}$ 程度の粒子が $10\sim100\text{\AA}$ 程度の間隔で分布しているようにするのであつて、このような分布は島状構造の膜といわれ、真空蒸着膜作成の初期に現われる構造であり、極めて簡単に得ることができる。このフィルムを大気中に取外し、原版を通して露光したハロゲン化銀乳剤膜を密着させて可溶性銀錯塩形成剤を含む現像液中を通して、原版と $0.05\text{mm}$ 以下の精度で同一である銀薄膜抵抗パターンが得られる。また、ガラス板、天然雲母、ペーパーライト、高分子フィルムなどは、触媒核を塗布した後、その上に水で剤離し易い状態にしたハロゲン化銀乳剤膜を塗布するか、または水溶性の樹脂、高分子などの中間層として適当な処方のハロゲン化銀乳剤を塗布すること

もできる。このような一つの支持体上に、触媒核となる重金属またはその化合物の微粒子層とハロゲン化銀乳剤層を重層塗布している製品でも、使用者において簡単に任意の銀薄膜パターンを作成することができる。すなわち、ハロゲン化銀乳剤の処方により密着または引伸で露光し、現像転写の操作（一浴で可能）後、流水で表面の乳剤層を流し去れば良いのであって、5分間以上にすべての操作を終了することができる。また、これらの操作はすべて自動化できるものもある。

上述のように本発明の製造方法には、いくつかの類型があるがい、いずれの方法をそるにしても、抵抗値などの電気的特性の設定に、重金属又はその化合物の微粒子層の種類、形、大きさはまた、ハロゲン化銀乳剤層の処方、さらに、拡散転写用現像液の処方により、かなりの範囲で容易に、コントロールできる。これは、従来の抵抗材料の製造方法にみられなかつたものであり、本発明のすぐれた利点の一つと考えられる。さらに種々の用途に応じて、該膜層または、その表面の物理的、化学的性質を変更、修正するための処理、たとえば電着、絶縁性物質中の埋没、表面塗布、はんだづけ、着色などを行なうことができる。

次に本発明の実施例を示すが、本発明の方法はこれに限定されるものではない。

#### 実施例 1

実験用小型真空蒸着装置を用いて、 $5 \times 10^{-5}$  mmHg の減圧下で幅4cm、長さ10mのテトロンフィルムを10cm/minの速度で動かしながらモリブデンポートを抵抗加熱することにより硫化銀粉末を蒸発させ、平均膜厚10Å程度（0.007g/m<sup>2</sup>位）に蒸着する。

この硫化銀核蒸着フィルムを大気中に取り出し適当な長さに、切断し、その表面と市販の拡散転写用ネガ紙（たとえば三菱ヒシラピットP.F専用N.L.）の乳剤面とを未露光状態で向い合せて、市販の現像液（たとえば三菱ヒシラピット現像液）に1重量%のチオ硫酸ソーダ結晶を添加した液中を通して、直ちに密着させ、2~3秒後、ネガ紙とフィルムを剥離するとテトロンフィルムの全表面が、金銀銀薄膜となつてある。この銀薄膜の面積抵抗を四探針法で測定すると $21\Omega/\square$ で横方向長手方向にも抵抗値のむらがなく均一である。

また、この銀薄膜の付着しているテトロンフィルムを斜で $1 \times 3$ cmに切りとり両端に銀ペイントで電極をつけて、10Vの直流電圧で印加すると160mAの電流が流れ、この状態で大気中に

放置し、電流値の変化を記録すると100時間後で158~160mA程度ではほとんど変りない。

#### 実施例 2

拡散転写用ネガ紙を原画を通して密着露光し、例1の硫化銀核蒸着テトロンフィルムを用いて、例1と同様の操作で現像転写の処理を行うと、数秒間でテトロンフィルム上に原画と同じ金属銀のパターンが得られ、0.5mm以下の線でも実用的な導電率をもつてゐる。

#### 実施例 3

下記処方で銀ゾルを作成する（%は重量パーセント）

A液：0.2% AgNO <sub>3</sub>	10cc
1% KBr	1cc
2% フォルマリン	10cc
0.03規定NaOH	100cc
B液：ゼラチン	3g
水	100cc

A液とB液を混合し、透析などの操作で塩類などを除去した後、全量を500ccとし、平方米あたり100g程度の塗布量で（従つてAgとして0.004g/m<sup>2</sup>）ガラス板にコーティングする。乾燥するとこれらの膜は実用的に完全な、絶縁皮膜である。さらにその上に通常の塗化銀乳剤を特に硬膜剤を入れないで塗布、乾燥する。

写真用引伸機を使用して、この乾板上に原図（ホジ）を通して露光して、現像転写板に浸漬する。2~3分間の浸漬で転写が終了すると、流水で塗化銀乳剤層を流し去る。

以上の処理を行なえば、ガラス板上に接着の良い原図と同じ金属銀の薄膜パターンができる。これらの面積抵抗は乳剤の処方、露光量、現像液の処方、浸漬時間などにより適当な値（ $10\Omega/\square$ ~ $100\Omega/\square$ ）に設定することができる。なお銀ゾルによる銀核コーティングの代りに例1と同様に金属または硫化物などを真空蒸着し、その上にハロゲン化銀乳剤を塗布しても同様の結果が得られる。この場合には電極づけなどにははんだづけが可能である。

#### 特許請求の範囲

- 1 任意の絶縁体上に形成した、銀塩還元の核となる重金属又はその化合物の微粒子層に、写真用ハロゲン化銀乳剤層と可溶性銀錯塩形成剤および還元剤を作用させることにより生成する還元銀を適当に被覆させ、金属銀を基本とする電子伝導性の薄膜を生成させることを特徴とする安定な薄膜抵抗材料の製造方法。

2 未感光のハロゲン化銀乳剤層に予め任意の形状パターンを光学的に焼付けることにより、絶縁体には特に加工することはなく複雑微細な構造パ

ターンを有する抵抗体または超小型抵抗成分を多数同時に製造し得るようにした上記1記載の方法を特徴とする安定な薄膜抵抗材料の製造方法。